

© EPODOC / EPO

PN - JP7166366 A 19950627  
 TI - PRODUCTION OF ZN-NI ALLOY PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CHEMICAL CONVERTIBILITY AND PRESS FORMABILITY  
 EC - C23C22/08  
 FI - C25D3/56&D ; C25D5/26&G ; C25D5/48 ; C23C22/07  
 PA - KAWASAKI STEEL CO  
 IN - HONJO TORU; KOMORI TSUTOMU; MORITO NOBUYUKI  
 AP - JP19930311589 19931213  
 PR - JP19930311589 19931213  
 DT - WF

XP 00 2283860

© WPI / DERWENT

AN - 1995-261714 [34]  
 TI - Prodn of zinc@-nickel@ alloy coating steel sheet having excellent press-formability - by coating steel sheet with zinc@-nickel@ alloy layer then contacting with phosphate soln, useful for corrosion resistant car panels  
 AB - J07166366 Prodn. of Zn-Ni alloy coating steel sheet comprises: coating Zn-Ni alloy layer contg. 10-17 wt. % of Ni on at least one side of the steel sheet; and contacting the soln. contg. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(-) ion or HPO<sub>4</sub> (2-) ion at a rate of 10g/l or more at pH 3-4.  
 - USE/ADVANTAGE - Automobile external panels to prevent anti-freeze corrosion. Anti-powdering and OT bending characteristics are improved.  
 - In an example SPCC steel sheet was coated by Zn-Ni (12.5% Ni) at 30g/m<sup>2</sup> of coating wt. The applied post-processing soln. was prepd. by mixing 200 pts. of primary sodium phosphate, 150 pts. of primary potassium phosphate 60 pts. of secondary potassium phosphate, 40 pts. of sodium citrate, and 15 pts. of potassium citrate, at pH 3.2. The soln. was sprayed at 48 deg. C for 2.1 sec. The limit draft ratio (LDR) was 2.27 determined by a cylinder deep drawing tester; (1.91 for non-post-processed sample).(Dwg.0/2)  
 IW - PRODUCE ZINC@ NICKEL@ ALLOY COATING STEEL SHEET PRESS FORMING COATING STEEL SHEET ZINC@ NICKEL@ ALLOY LAYER CONTACT PHOSPHATE SOLUTION USEFUL CORROSION RESISTANCE CAR PANEL  
 PN - JP7166366 A 19950627 DW199534 C23C22/07 006pp  
 IC - C23C22/07 ; C25D3/56 ; C25D5/26 ; C25D5/48  
 MC - M13-C  
 DC - M13  
 PA - (KAWI) KAWASAKI STEEL CORP  
 AP - JP19930311589 19931213  
 PR - JP19930311589 19931213

© PAJ / JPO

PN - JP7166366 A 19950627  
 TI - PRODUCTION OF Zn-Ni ALLOY PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CHEMICAL CONVERTIBILITY AND PRESS FORMABILITY  
 AB - PURPOSE: To produce a Zn-Ni alloy plated steel sheet excellent in chemical convertibility and press formability by plating at least either face of a steel sheet with a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-166366

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 2 3 C                   | 22/07 |        |     |        |
| C 2 5 D                   | 3/56  | D      |     |        |
|                           | 5/26  | G      |     |        |
|                           | 5/48  |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

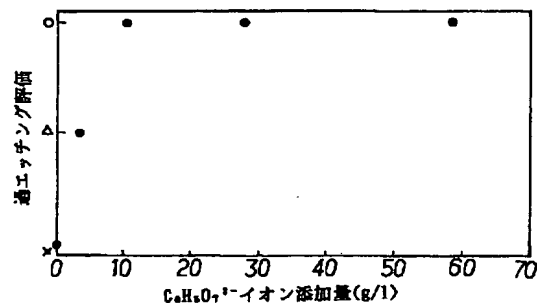
|           |                  |          |  |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-311589      | (71) 出願人 | 000001258<br>川崎製鉄株式会社<br>兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)12月13日 | (72) 発明者 | 小森 務<br>千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内        |
|           |                  | (72) 発明者 | 本庄 徹<br>千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内        |
|           |                  | (72) 発明者 | 森戸 延行<br>千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内       |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 小林 英一                                      |

(54) 【発明の名称】 化成処理性及びプレス成形性に優れたZn-Ni合金めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 Zn-Ni系めっき鋼板のプレス成形性及び化成処理性の更なる向上を計るとともにめっき後の後処理時間の短縮を計る。

【構成】 Zn-Ni合金めっきを施した後に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含み、かつクエン酸イオンを10g/l以上に含むpHが3以上4以下の溶液を該めっき面に接触させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋼板の少なくとも一方の表面に Ni 含有率が 10～17wt% の Zn-Ni 合金めっきを施した後に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含み、かつ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンを 10g/l 以上含む pH が 3 以上 4 以下の溶液を該めっき面に接触させることを特徴とする化成処理性およびプレス成形性に優れた Zn-Ni 合金めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化成処理性およびプレス成形性に優れた Zn-Ni 合金めっき鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 Zn-Ni 合金めっき鋼板は、同一付着量の Znめっき鋼板と比較して 5～10 倍の耐食性があるため、近年問題となっている冬季の道路凍結防止材による自動車車体の早期腐食の対策鋼板としてその使用量が増加し、使用部位もトランクフェンダーからボンネット・トランクリッドアウターまで多種多様に渡ってきている。そして、使用めっき鋼板もめっき鋼板使用初期の頃の自動車車体内面など塗装が十分行き渡らない部分での防錆効果（穴開き錆防止効果）を狙った片面めっき鋼板から、車体外面に用いて小石などを跳ねた後の塗膜剥離後の耐食性向上（外面錆防止）を狙った両面めっき鋼板へと移行しつつある。

【0003】 ところが、Zn 系電気めっき鋼板上に化成処理を施すときに生成する磷酸塩結晶はホバイト（Hopeite、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）でこのホバイトは冷延鋼板上に生成するフォスフォリイト（Phosphophyllite、 $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）に比較して塗料の密着性が劣るために、その使用部位は自動車用内面が主体で自動車外面側への適用には問題があった。

【0004】 一方、片面めっき鋼板の場合めっき面がプレス加工時のボンチの内側、言い換えれば冷延面がプレス加工時の張り出し面となることが多いため、めっき面がプレス成形性に与える影響が少なかったが、両面めっきの場合はめっき面がプレス加工時の張り出し面となるためめっき面自身の摩擦が大きいという問題があった。

【0005】 これらの問題を解決する方法として Zn-Ni めっき鋼板の化成処理改善では特公平 2-56437 号公報に開示されているように Zn-Ni めっきを施し次いでめっき液もしくは酸液中での処理によってめっき層表面の Zn 分を優先的に溶解させ Ni エッチな面とすることにより化成反応を均一化して緻密な化成皮膜を得る方法がある。

【0006】 しかしながらめっき液へ浸漬するとめっき表面における Zn 溶出によってめっき表面の pH が上昇する。これによってめっき表面では Zn の水酸化物が生成しめっき表面に残留する。これはめっき後の水洗やブラッシングによって除去できるが、水洗やブラッシングが不

十分な場合にはムラの原因となる。また、硫酸等の酸液中での処理ではめっき表層で Zn が溶解し若干 Ni リッチになるものの、めっきにクラックが入ってめっき層中の Zn も溶解するためめっき層中の Ni 含有率も高くなり、パウダリング性が劣化する。さらに特開昭 58-210194 号公報に開示されているようにめっき後カソード処理、カソード→アノード処理、アノード→カソード処理、アノード処理、浸漬処理によって電気めっき表面の酸化物を除去することにより界面無定形、半無定形の酸化物、水酸化物を還元や溶解により除去することにより化成処理性の改善を図る方法がある。この方法によりめっき表面は水酸化物、酸化物のない面となるが、めっき表面に Zn-Ni 合金相の他に電気化学的に卑な Zn が残留するため化成処理時にマイクロセルを形成しムラを生じる場合がある。

【0007】 一方、Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性を向上させる方法としては特開昭 60-141894 号公報に開示されているように Zn-Ni 合金めっきを二層にめっきして、上層 Ni 含有率を下層 Ni 含有率より高くする方法や特開平 1-234592 号公報に開示されているようにめっき表層に P を付着させる方法がある。特開昭 60-141894 号公報ではめっき上層のパウダリングを利用してプレス成形性を向上させるので、大量のサンプルを連続的に成形するような場合、剥離したパウダーがプレス型に付着してたまっていき星目の原因となるので実用的ではない。また、特開平 1-234592 号公報では P の付着によりプレス性を改善するものの処理前にめっき皮膜表面において  $\eta$  相と  $\gamma$  相が混在していると反応性に差があるため処理時間が短い場合に P の付着量に差が生じプレス性改善効果がめっき面で不均一になるとともに化成処理等により外観不良となる。さらに、液の pH を 4 未満にするとめっき層の Zn の溶解が激しくなりめっき付着量の減少が大きくなるとともに部分的な過エッチングが起こりめっき外観や化成処理の外観が不良となる。

【0008】 また、最近では極低炭素鋼を素材とした良深絞り鋼板が自動車車体に多用されるようになり、鋼板におけるプレス加工も複雑で厳しくなってきた。その結果、めっきに対しても従来にも増して高いプレス成形性が要求されるようになりつつあり、上記の技術では対処に限界があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の Zn-Ni 系めっき鋼板よりもはるかにプレス成形性が良好でしかもムラ無く、均一で緻密な化成処理面を得ることができ、かつめっき後の後処理時間を短時間として生産性の向上を計ることのできる Zn-Ni 合金めっき鋼板の製造方法を提案することを目的とするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは Zn-Ni 合金めっき鋼板を自動車用外板として使用する場合の性能として化成処理性とプレス成形性に着目し、前記性能が両

立ししかも生産性の向上を計るためのZn-Niめっき鋼板の短時間後処理方法について鋭意研究調査を行った結果、本発明に到達したものである。

【0011】すなわち、本発明は鋼板の少なくとも一方の表面にNi含有率が10~17wt%のZn-Ni合金めっきを施した後に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含み、かつ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンを10g/l以上含むpHが3以上4以下の溶液を該めっき面に接触させることを特徴とする化成処理性およびプレス成形性に優れたZn-Ni合金めっき鋼板の製造方法である。

【0012】

【作用】以下本発明を詳細に説明する。Zn-Niめっき鋼板はめっき表面に純亜鉛や酸化物亜鉛、水酸化亜鉛等が多くしかも不均一に生成しているためめっき表面の反応性が異なる。この状態で化成処理を施すと処理ムラになる。そこで本発明ではめっき表面の純亜鉛や酸化物亜鉛、水酸化物亜鉛を除去して、めっき表面における反応性の均一化を計ると同時に化成処理の核となるPをめっき表面に均一に付着させる。この方法としてめっき面を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含み、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンを含む溶液に接触させることを検討した。ところがpH4を超えの前記溶液にて処理した場合、短時間処理においてその効果が不十分であり化成処理後にムラを生じる場合があった。これに対してpH4以下の前記溶液にて処理した場合、短時間処理においても安定してその効果が確認された。

【0013】このpHによる効果の違いは以下の様に考えられる。つまり、この処理によって大部分の純亜鉛や酸化物亜鉛、水酸化物亜鉛等などの反応性の高い部分は前記処理液中の水素イオンと反応して除去されると考えられ、水素イオン濃度が高いpH4以下の処理液にて効率的に反応が進行するためである。しかしながら、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含み、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンを含まない溶液で処理した場合pHが低くなるほどめっきが部分的に溶解する過エッチングやめっきに激しいクラックが発生した。これに対して、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含み  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンを10g/l以上含む溶液にて処理した場合には前記欠陥はなくなり良好な処理鋼板が製造できた。

【0014】この  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンの効果の機構を以下のように推定した。つまり、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンはめっき界面において溶解したZnと化合してクエン酸亜鉛を形成すると推定される。クエン酸亜鉛は水には不溶であるが希酸やアルカリには溶解する。亜鉛の溶解により水素イオンが消費された鋼板界面でのpHは中性域の液となるため生成したクエン酸亜鉛は不溶となり鋼板界面に吸着する。吸着した部分ではZnの溶解が抑制される。その後pH4以下のフレッシュな処理液が到達することにより希酸に溶解するクエン酸亜鉛は溶解されるが吸着したことにより部分的なエッチングが抑制され、均一なエッチングが

起こることとなる。つまり、この反応機構において溶解が激しく起こった溶解部分においてクエン酸亜鉛が生成することにより過剰なZnの溶解を抑制していると推定した。そして、この効果を安定して維持するためには、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  イオンは10g/l以上必要である。

【0015】一方、処理液との接触時間が1秒より短くなると純亜鉛や酸化物亜鉛、水酸化物亜鉛が十分に除去されず、めっき表面の反応性が不均一となるために化成処理ムラとなるため好ましくない。また、10秒以上になるとめっきに激しいクラックが入るためパウダリングの原因となるとともに操業的にはライン速度を低下させることとなるため経済的ではない。さらに、前記溶液による接触処理により化成処理反応の核となるPが均一に分散付着する。従って次工程の化成処理によってできる化成結晶は均一で微細となる。また、めっき表層では純亜鉛や酸化物亜鉛、水酸化物亜鉛等の柔らかい相が減少するとともにPが付着しているため潤滑性が向上してプレス成形性が改善される。

【0016】このPの形態については不明であるが、化成処理性及びプレス成形性が改善される理由は  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオン及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの少なくとも一方を含むpHが4以下の前記溶液との接触によりめっき最表面がNiリッチとなることとP付着の相乗効果により表面に形成されるP化合物がNi主体のP化合物となり（例えばNi-P合金被膜となって）めっき表層の硬度が高まることによると考えられる。なお、接触の方法としては浸漬、スプレー等いかなる方法でもよい。つまり良好な化成処理性とプレス成形性を得るための好適な処理時間は1秒以上10秒未満である。

【0017】また、本発明の処理液温度については限定されないが、40℃以下では5秒未満の短時間処理にてその効果が十分に発揮されないため、短時間の処理にて効率的に処理を行い生産性を向上させるためには40℃以上とすることが好ましい。

【0018】

【実施例】板厚0.7mmのSPCC相当の冷延鋼板を使用し、めっきした。なおめっき条件は以下の通りであった。

Zn-Niめっき浴組成

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 130 g/l

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 250 g/l

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 40 g/l

pH : 1.5

浴温 : 60℃

電流密度 : 80 A/dm<sup>2</sup>

めっき時間 : 10秒

めっき付着量 : 30 g/m<sup>2</sup> (Ni含有率 12.5%)

後処理液組成

第1 磷酸ナトリウムまたは第1 磷酸カリウム 100 g/l

以上と第2 磷酸ナトリウムまたは第2 磷酸カリウムを0~60 g/lの範囲で混合し、クエン酸ナトリウムまたは

クエン酸カリウムを0～80g/lの範囲で添加し、表1に示す溶液を調整した。

【0019】めっき後直ちに後続して表1の処理液にてスプレー処理を行った。その後水洗乾燥して化成処理性とプレス加工性の調査を行った。その結果を表2に示した。化成処理性を判定するには、目視と電顕観察を行った。結晶調査は、ランダムに走査型電顕観察を行い、均一性、結晶の緻密さ等によって評価した。この時の化成皮膜の評価基準は以下の通りである。

【0020】化成皮膜外観目視評価

5…外観は均一でムラはない

4…外観は非常に薄いムラが見られるが概ね均一である

3…外観は部分的にムラがある

2…外観は全面にムラがある

1…外観は非常に激しいムラがある

化成処理結晶調査

A…10箇所とも均一で緻密

B…やや不均一な結晶が観察されたが緻密

C…微細粒と粗大粒の混粒が1～4箇所観察された \*

\*D…微細粒と粗大粒の混粒が5箇所以上で観察された  
プレス成形性については円筒深絞り試験機における限界絞り比(LDR)を調査した。測定における潤滑油としては防錆油として用いられている出光興産株式会社製のダフニーオイルコートZ5(商品名)を全ての場合に用いた。

【0021】摺動性調査については図2に示すように非調査面を張り合わせ、調査面が摺動部となるようにして引き抜き荷重を測定した。なお、押さえ圧は80kgとした。めっきのパウダリング性の調査として、OT曲げ調査(めっき鋼板を180度に曲げその後セロテープ剥離)を行い、テープにとれためっき粉によってパウダリング性の良否を判定した。

【0022】○…剥離なし

△…若干剥離

×…剥離多い

【0023】

【表1】

| 後 処 理 液    | A <sup>*1</sup> | B <sup>*2</sup> | C <sup>*2</sup> | D   | E   | F   | G <sup>*1</sup> | H <sup>*2</sup> | I <sup>*2</sup> |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|-----|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 第1リン酸ナトリウム | 200             | 440             | 0               | 400 | 250 | 0   | 300             | 400             | 0               |
| 第1リン酸カリウム  | 150             | 0               | 200             | 0   | 100 | 200 | 0               | 0               | 200             |
| 第2リン酸ナトリウム | 0               | 0               | 10              | 0   | 30  | 40  | 0               | 0               | 10              |
| 第2リン酸カリウム  | 60              | 0               | 0               | 0   | 0   | 0   | 40              | 0               | 0               |
| クエン酸ナトリウム  | 40              | 0               | 80              | 38  | 0   | 20  | 20              | 0               | 5               |
| クエン酸カリウム   | 15              | 17              | 0               | 0   | 10  | 0   | 0               | 0               | 0               |
| pH         | 3.2             | 3.5             | 3.8             | 4.0 | 4.3 | 5.5 | 2.8             | 3.5             | 3.6             |

\*1 : 硫酸にてpH調整した。

\*2 : リン酸にてpH調整した。

【0024】

【表2】

7

8

| 実験<br>番号    | 後処理液スプレー |         |            | 化成処理法       |      | プレス<br>成形性<br>LDR | 摺動性<br>引き抜<br>き力(kg) | OT曲げ<br>(目視) |   |
|-------------|----------|---------|------------|-------------|------|-------------------|----------------------|--------------|---|
|             | 液種       | 温度      | 時間(秒)      | 目視外観        | 結晶調査 |                   |                      |              |   |
| 実<br>施<br>例 | 1        | A       | 48℃        | 2.1         | 4    | A                 | 2.27                 | 20           | ○ |
|             | 2        | B       | 63℃        | 1.8         | 4    | A                 | 2.27                 | —            | ○ |
|             | 3        | B       | 50℃        | 2.0         | 5    | A                 | —                    | 18           | ○ |
|             | 4        | B       | 55℃        | 4.0         | 5    | A                 | 2.36                 | 15           | ○ |
|             | 5        | B       | 40℃        | 8.5         | 5    | A                 | 2.36                 | —            | ○ |
|             | 6        | C       | 45℃        | 3.3         | 4    | A                 | —                    | 21           | ○ |
|             | 7        | C       | 50℃        | 9.0         | 5    | A                 | 2.30                 | 23           | ○ |
|             | 8        | D       | 53℃        | 2.5         | 4    | A                 | 2.21                 | —            | ○ |
|             | 9        | D       | 63℃        | 4.3         | 5    | A                 | 2.30                 | 18           | ○ |
|             | 10       | D       | 60℃        | 7.0         | 5    | A                 | —                    | 23           | ○ |
| 比<br>較<br>例 | 1        | E       | 62℃        | 1.8         | 3    | B                 | 2.15                 | 37           | ○ |
|             | 2        | E       | 40℃        | 5.0         | 3    | B                 | 2.27                 | 28           | ○ |
|             | 3        | F       | 40℃        | 2.1         | 2    | C                 | 2.15                 | —            | ○ |
|             | 4        | F       | 52℃        | 7.0         | 3    | B                 | 2.27                 | 30           | ○ |
|             | 5        | G       | 42℃        | 1.5         | 3    | B                 | 2.06                 | 55           | ○ |
|             | 6        | G       | 65℃        | 5.2         | 4    | B                 | —                    | 25           | △ |
|             | 7        | A       | 63℃        | <u>15.0</u> | 4    | B                 | 2.27                 | —            | △ |
|             | 8        | D       | 60℃        | <u>12.3</u> | 3    | B                 | 2.15                 | 28           | △ |
|             | 9        | D       | 50℃        | <u>0.5</u>  | 2    | C                 | 2.00                 | —            | ○ |
|             | 10       | C       | <u>35℃</u> | 3.2         | 2    | B                 | 2.00                 | 42           | ○ |
|             | 11       | 後処理なし   |            |             | 1    | D                 | 1.91                 | 95           | ○ |
|             | 12       | 冷 延 鋼 板 |            |             |      |                   | 2.15                 | —            |   |

(注) 「—」は未調査

【0025】過エッチングに対するクエン酸イオンの効果を図1に示した。過エッチングの評価はめっき後目視による点状の欠陥の有無及びSEMによる観察での部分的な溶解部分の有無により評価した。

処理条件：めっき後、表1のB、C、D、H、I液を用いて5秒間処理した。

○ … 目視・SEM観察ともに良好

△ … 目視観察良好・SEM観察にて溶解部分有り

× … 目視にて点状の欠陥有り

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、めっき後の短時間の後処理にて化成処理性及びプレス成形性に優れたZn-Niめっき鋼板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

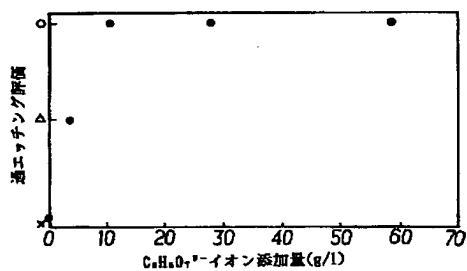
【図1】クエン酸イオン添加量と過エッチングとの関係を示すグラフ。

40 【図2】摺動性テスト装置の説明図。

(6)

特開平7-166366

【図1】



【図2】

